

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—102359

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 61/06  
C 08 J 3/02

識別記号

⑫日本分類  
25(1) D 22  
25(1) A 121

庁内整理番号  
6958—45  
6358—48

⑬公開 昭和53年(1978)9月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭後形成された水性フェノール樹脂分散体

⑮特 願 昭53—9936

⑯出 願 昭53(1978)2月2日

優先権主張 ⑰1977年2月3日⑱アメリカ国  
(US)⑲765300

⑳発 明 者 ジョン・セツジウィック・フラ  
イ  
アメリカ合衆国ニュージャージ

一州ヒルズボロ・タウンシップ  
・ウエストブルック・アベニュー  
—14

㉑出 願 人 ユニオン・カーバイド・コーポ  
レーション  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
10017ニューヨーク市パーク・  
アベニュー—270

㉒代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称 後形成された水性フェノール樹脂  
分散体

2 特許請求の範囲

- (1) (a)予め形成された、固体の実質上水不溶性の  
フェノール樹脂、(b)水、(c)有機カップリング溶媒  
及び(d)ポリビニルアルコールを該フェノール樹脂  
の水性分散体を生成させるのに十分な温度及び時  
間で混合することからなる固体で実質上水不溶性  
のフェノール樹脂の水性分散体を製造する方法。
- (2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、  
その方法がフェノール樹脂をポリビニルアルコー  
ルの水—カップリング溶媒混合物の溶液に添加す  
るとともにその混合物を剪断的攪拌に付すことよ  
りなる方法。
- (3) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、  
フェノール樹脂がレゾールである方法。
- (4) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、

フェノール樹脂がノボラックである方法。

(5) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、  
ポリビニルアルコールが85～91重量百分率まで加  
水分解されており且つその4重量百分率の水溶液が  
25℃で4～25センチボイズの粘度を有するよ  
うな分子量を有するものである方法。

(6) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、  
カップリング溶媒が水とカップリング溶媒との容  
積を基にして15～30重量百分率の量で用いられる  
方法。

(7) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、  
ポリビニルアルコールがフェノール樹脂とポリビ  
ニルアルコールとの重量を基にして52.5～13  
重量百分率の量で用いられる方法。

(8) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、  
カップリング溶媒がエタノール、n-プロパノール、  
イソプロピルアルコール、エチレングリコール  
モノエーテル、エチレングリコールモノ  
イソエーテル、エチレングリコールモノ  
エーテルアセテート、ジエチレングリコール

モノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエーテルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル及びノトキシアセトンよりなる群から選ばれるものである方法。

(9) 特許請求の範囲第3項記載の方法において、レゾールがビスフェノール-Aとホルムアルデヒドとの反応生成物である方法。

(10) 特許請求の範囲第4項記載の方法において、ノボラックがp-置換フェノールとホルムアルデヒドとの反応生成物であり、そして該ノボラックがカーボンレスコピー紙用の現像剤被膜に使用されるのに好ましいものである方法。

(11) 特許請求の範囲第2項記載の方法において、フェノール樹脂が固体のビスフェノール基材エポキシ樹脂と共分散されることによる方法。

(12) 特許請求の範囲第11項記載の方法において、エポキシ樹脂のエポキシ当量が525~1025g/molである方法。

(13) 特許請求の範囲第11項記載の方法において、エポキシ樹脂がビスフェノール-Aを基材とした

ものである方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、水性のフェノール樹脂分散体及びその製造法に関する。

フェノール樹脂の水性分散体は、塗料、接着剤、繊維の結合などのような多くの最終使用分野において商業的に重要になりつつある。このような水性分散体の重要な利点は、有機溶媒の使用が削減され若しくは省略されるために及び(又は)水性分散体に用いられるフェノール樹脂中の未反応フェノール及び(又は)ホルムアルデヒドの割合が極めて低減されるために得られる環境汚染が減少することである。

水性フェノール樹脂分散体を製造するには二つの異なる方法が用いられた。一つは、基本的に、フェノールとアルデヒド(通常はホルムアルデヒド)とを水性媒質中で反応させ、そして水性反応媒質から分離することなく界面活性剤によって水性媒質中に分散させるようにした現場製造法

である。このような現場製造法の例は、Harding氏の米国特許第3823103号及びIngram氏の米国特許第3664694号にみられる。

第二の方法は、予備成形されたフェノール樹脂を利用するもので、これを各種の方法で、典型的には、まず該樹脂を有機溶媒に溶解し、その溶液を界面活性剤によって乳化するか、又は該樹脂を非常に微細な粒度まで微粉砕し、それを水に界面活性剤により分散させるかして水に分散させることからなる。両方法は、界面活性剤の使用を必要とする欠点を持っている。このことは、耐水性が害されるかもしれないので、多くの最終用途、例えば塗料において欠点となる。また、微粉砕フェノール樹脂を用いて製造された分散体はザラザラになりがちであり、したがってこのことが該分散体を表面被膜用途に対して不適当にさせている。

Starck氏他は、ドイツ国特許出願第838215号において、フェノール樹脂を有機溶媒に溶解し、次いでその溶液を石けん様の乳化剤とポリビニルアルコールによって水に分散させることにより製

造されたフェノール樹脂分散体を開示している。

ドイツ公開公報第2034136号は、フェノールとアルデヒドとを有機媒の遷移金属塩の存在下に反応させて縮合生成物を形成し、これを加温して液化し、次いでヒドロキシエチルセルロースと非イオン界面活性剤を用いて水に分散させることによって製造されたフェノール樹脂分散体を記載している。

Armour氏は、米国特許第3433701号において、B-段階フェノール樹脂の有機溶媒溶液をポリビニルアルコールで安定化されている水性ポリ酢酸ビニルエマルジョンに添加することによって混合分散体を製造している。この物質から製造された被膜は、ポリ酢酸ビニルのために耐水性が劣っている。

ドイツ国特許第1023882号には、ホルムアルデヒドとフェノール、エポキシド又はフルフリルアルコールとのある種の縮合物がポリビニルアルコール水溶液中に低分子量のホルムアルデヒド-キシレノールレゾール樹脂とともに共分散さ

せることによつて分散せしめられることが記載されている。

ドイツ国特許第 878,556 号では、さらに高分子量のキシレノール-ホルムアルデヒド樹脂は、メタノール又はメタノール-酢酸エチル溶媒を用いてポリビニルアルコール水溶液中に分散された。しかし、メタノールはあまりにも揮発性であり且つ酢酸エチルは水と混和しないために、この物質から満足できる被覆を作ることは困難である。

本発明は、(a) 予め形成された、固体の実質上水不溶性のフェノール樹脂、(b) 水、(c) 有機カプリング溶媒及び (d) ポリビニルアルコールを該フェノール樹脂の水分散体を生成させるのに十分な温度及び時間で混合することからなる固体で実質上水不溶性のフェノール樹脂の水分散体を製造する方法を提供するものである。また、本発明は、この方法により製造され、そしてその多くが特に各種の塗料や接着剤用途に有効である新規で且つ有用な分散体を提供するものである。

ここで、用語「固体」とは、本明細書で用いる

処方物中の水の全部は最初に添加する必要はない。このことは、ある場合には分散体の形成を容易にさせる一層溶媒に富む媒質を作り出す。水の残部は、所望の水-カプリング溶媒比を得るように分散体が形成された後に添加される。

本発明で用いられるフェノール樹脂は、周知の物質である。それらは固体のレゾール又はノブラックである。用いられるレゾールは、90~180 程度のホルムアルデヒドファクター（即ち、非置換フェノール 100 重量部当りの 40 多ホルムアルデヒド水溶液の重量部数）を有する普通に塩基触媒された樹脂である。用いられるノブラックは、50~75 程度のホルムアルデヒドファクターを有する普通に酸触媒された樹脂である。

本発明のフェノール樹脂を製造するのに用いられるフェノールは非置換フェノールであつてよく、又はクレゾール、ビスフェノール-A、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノールのような p-置換フェノールなどの如き置換フェノールであつてよい。通常、ホルムアルデヒド又は現

特開昭53-102359(3)  
ときは、ガラス転移温度が実質的に室温以上、例えば 35℃ 以上であるフェノール樹脂をいう。

用語「実質上水不溶性」とは、本明細書で用いるときは、樹脂中の少割合(多)の低分子成分が水溶性であるかもしれないが、水に不溶であるか又は混和しないフェノール樹脂をいう。

本発明の方法を実施するのに便利な方法は、次の通りである。

ポリビニルアルコールが水とカプリング溶媒との混合物にまず溶解され、次いで混合物の攪拌及び温度を上升させながら固体フェノール樹脂がゆつくりと添加される。高速度で攪拌して 55~75℃ の温度にした後に、屑も腐棄物もなく分散体が生成する。分散体の次のパツチは、残渣を清浄にすることなく直に製造することができる。実験室規模のパツチはワーリングブレンダーを用いて製造したが、大規模のパツチは低速度コウルム式溶解機で製造した。コウルム式溶解機は回転プロペラ型ミキサーである。市販のホモジナイザーは必要ないが、所望ならば用いることができる。

場でホルムアルデヒドを発生する物質が、フェノール樹脂を製造するのに用いられるアルデヒドである。

本発明に使用するのK特K望ましいフェノール樹脂の一つは、ホルムアルデヒドとビスフェノール-Aとを、ビスフェノール-A 1 モルにつき 2~3.75 モルのホルムアルデヒドのモル比で触媒量のアルカリ金属又はバリウム、カルシウム又は水酸化物類の存在下で反応させ、そしてその反応を高められた温度で行なうことによつて製造されるレゾールである。次いで、この縮合反応生成物は 3~8 の pH まで中和される。このフェノール樹脂は、本出願人に係る 1977 年 1 月 5 日に出版された米国特許出願第 757,061 号に開示されている。この特許出願は 1973 年 7 月 18 日に英国特許第 1,412,437 号として発行された。このフェノール樹脂は、金属の焼付け塗料の製造に特に有用である。

他の特に有効な種類のフェノール樹脂は、カーボンレスコピー紙上の被覆として有用な、ホルム

アルデヒドとフェノールとから製造されるノボラックであつて、フェノールが主としてp-ヒポチルフェノール又はp-フェニルフェノールのようなp-置換フェノールであるものである。このフェノール樹脂は、コピー紙上の陽性現像物質として用いられる。このような用途にする有効なフェノール樹脂の一つは、20重量%の非置換フェノールと80重量%のヒポチルフェノールとの混合物をホルムアルデヒドと触媒の存在下で50のホルムアルデヒドフアグダーで反応させて製造されるノボラックである。

本発明で用いられるフェノール樹脂の性質及び製造は、業界で周知である。

用いられるフェノール樹脂が非常に微細な粒度まで粉碎される必要はなく、したがつて水性分散体の製造にあたり本発明の方法に利用する前に有機溶媒に溶解させる必要がないということが本発明の重要な特色である。フェノール樹脂は、最も典型的には塊状、フレーク状又は粗大粉碎粉末として用いられる。

ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエーテルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル及びメトキシアセトンを含む。

本発明で用いられる次の物質はポリビニルアルコールである。本発明で用いられるポリビニルアルコールは、典型的にはポリ酢酸ビニルの加水分解によつて製造され、そして本発明に使用するのに最も有用なポリビニルアルコール重合体は85~91%程度まで加水分解されており、そのポリビニルアルコールの4%固形分の水溶液が25℃で4~25センチボイズの粘度を有するような分子量を有するものである。

成分の割合が厳密に臨界的であることはわからなかつた。一般に、できるだけ高い固形分の分散体を得るのが望ましい。40~50重量%（百分率は分散体の乾重量を基にする）のフェノール樹脂を含有する分散体を製造するには、カッブリング溶媒の割合は分散体の水/カッブリング溶媒部分のうちの15重量%から30重量%まで変り得

特開昭53-102359(4)

また、本発明は、カッブリング溶媒、即ち、水と混和性であり且つ使用されるフェノール樹脂に対する溶媒であるところの溶媒を使用する。水との混和性は完全であるべきであり、したがつてフェノール樹脂は80重量%までのフェノール樹脂（溶媒の重量を基にして）の溶解が可能であるほどにカッブリング溶媒に可溶であるべきである。カッブリング溶媒の沸点は、好ましくは75℃~250℃の範囲内にある。メタノールやアセトンのような一揮発性の溶媒は、分散体から作られる被覆中にふくれを生じさせ、そしてしばしば危険なほどに低い引火点を持つている。

アルコール、グリコールエーテル、エーテル、エステル及びケトンが最も有用なカッブリング溶媒であることがわかつた。有効なカッブリング溶媒の特定の例は、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ

ることが概略的にわかつた。製造後、分散体は所望ならば蒸加水と混合してカッブリング溶媒の割合を5~10重量%の範囲まで低下させることができる。15~20重量%のカッブリング溶媒を含有する分散体は最高の凍結融解安定性を有することがわかつた。カッブリング溶媒の百分率の全ては処方物の水/カッブリング溶媒部分を基にしてゐる。

ポリビニルアルコールは、分散体を形成させ安定化させるのに十分な量で用いられる。例えば、処方物のフェノール樹脂/ポリビニルアルコール部分のうちの52.5~15重量%の量が満足できることがわかつた。所望ならばこれよりも多く用いることができようが、多くのポリビニルアルコールを用いればその分散体から製造された被覆の感水性のようなある種の性質が悪影響を受けるであろう。ポリビニルアルコールの割合が52.5%未満となると、分散体の安定性は低下する傾向がある。

フェノール樹脂は、剪断的撹拌を用いて水、カ

フアリング溶媒及びポリビニルアルコールとの混合物中に分散される。攪拌機は、回転式プロペラ又は円板、回転式ブレード或いは混合物に剪断力を与えるその他の攪拌機であつてよい。混合に要する時間は、装置からみたバツタの大きさ並びに成分の性質及び割合のような因子によつて変わる。一般に、混合を完全にさせるには10〜40分間を要する。

剪断的攪拌の量又は割合は定量化できない。しかし、厳密に臨界的であることはわからなかつたが、特定の場合約して必要な剪断的攪拌量を決定することは当業者には容易である。

下配の例は、本発明のある種の特色を例示するものである。

下配の例では、全ての部は、別に述べてなければ重量による。

#### 例 1

##### 熱反応性フェノール樹脂の水性分散体の製造

この例ではビスフェノール-Aホルムアルデヒド樹脂であるフェノール樹脂Aを用いた。この樹

表 1		A	B	C	D	E
80/20(xVol) <sup>(1)</sup>	水/エタノール	122				
80/20(xVol)	水/γ-プロピノール		122			
80/20(xVol)	水/エチレングリコールモノプロピルエーテル			122		
80/20(xVol)	水/メタノール				122	
80/20(xVol)	水/プロピレングリコールモノプロピルエーテル					122
ポリビニルアルコール (88% HYD, 4~6 cp, 4%) <sup>(2)</sup>		25	25	25	25	25
フェノール樹脂 A		925	925	925	925	925

理論 N. V. = 4.5 %<sup>(3)</sup>

- (1) 「xVol」は容量によることを意味する  
 (2) 「88% HYD」は88%加水分解されたことを示す。  
 「4~6 cp, 4%」は25℃の水中で4重量%のとき4~6センチボイズであることを示す。  
 (3) 「N. V.」は分散体の非揮発物又は固形物の割合を意味する。

水/溶媒とポリビニルアルコールをワーリングブレンダーで溶解が得られるまで低速度で混合した。次いでフェノール樹脂を徐々に加え、同時に

特開昭53-102359(5)

脂は次の方法で製造された。100部(重量)のビスフェノールAと77部の40%ホルムアルデヒド水溶液を12部の25%水酸化ナトリウム水溶液の存在下に95℃で、昇温時間も含めて約15時間反応させた。70℃に冷却した後、0.6部の41%りん酸水溶液と0.02部の消泡剤(UCC製、シリコーンR-12)を加えた。反応物を27 inHg 圧で95℃の温度が得られるまで脱水した。試料が250秒の150℃でホットブレードゲル化時間に達した後、融解樹脂を冷却器中に排出し、次いで約30メッシュの粒度まで破砕した。得られた固体樹脂は焼結せず、明るい色(ガードナー法で約1)を有した。

下配の処方に従つて前記樹脂の水性分散体を製造した。

ブレンダーの速度を徐々に増大させた。次いで50〜55℃の温度(この発生した熱はブレンダーの剪断により生じる)となるまで高速攪拌を維持した。この時点では、さらさらした分散体が形成されたが、次いでこの処方物をジャーに排出させた。この分散体の粘度は下配のように決定された。

	A	B	C	D	E
ブルックフィールド粘度 cp.	1320	1750	2450	1220	1660

上記分散体を4ヶ月後に再検査すると物質の沈降は認められず、優れた安定性を示した。

上記の分散体を直接用いてりん酸塩処理鋼板上に5ミルの湿潤フィルムを注型した。風乾時間としては、エチレングリコールモノプロピルエーテル及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルを含有する処方物のみが、350°Fで20分間焼付けると、平滑で気泡又は孔のない被覆を生じた。10分間風乾し、次いで350°Fで20分間焼付けた後では、メタノールを含有する処方物が僅かな孔を示した以外は全ての処方物は商業的に満足できる被覆を生成した。1.3ミルの焼付被覆の全

表 1

代替コロイド	分散体の性能
ポリエチレングリコール2000MW	2層エマルジョン
ポリオックスWSP-205(UCC製)	凝固した。
カルボキシメチルセルローズ	2層エマルジョン
ヒドロキシエチルセルローズ QP-4400(UCC製)	普通の分散体(黒く、 充沢の低い液)
コロイドSV丸白炭素集合体	半ゲル状。希釈すると 凝固した。
ポリアクリルアミド	半ゲル状。希釈すると 凝固した。
可溶性でん粉	不安定な分散体。2時 間で沈降した。
アラビアゴム	普通の分散体。液は 黒く、耐熱性でなかつた。

## 例 2

各種の他の水/カププリング溶媒でのフェノール  
樹脂分散体

例1と同じ処方及び方法を用いることによつて、  
各種のその他のカププリング溶媒をフェノール樹  
脂分散体への使用及びその後の被覆の性能につい  
て評価した。カププリング溶媒の全てを80/20  
の水/溶媒容量比で試験した。

ては白色で透明であり、5日の鉛筆硬度を有した。  
分散体は、30分間沸騰水試験及びエタノール、  
トルエン及びメチルエチルケトンにより5分間斑  
点試験を一概に合格すること(影響を受けない)  
によつて証明されるように同程度まで架橋した。  
処方物Cを基にした被覆を100℃での500時  
間水浸漬(ASTM D-870)、500時間100  
℃浸漬(ASTM D-2247)及び500時間塩水  
噴霧(5% NaCl 溶液、95°F)(ASTM B-  
1117)試験に付した。最初の二つの試験では変  
化は認められなかつた。塩水噴霧試験では硝子  
を1/32~1/16inのクリーブベック上に示した  
が、ふくれも被覆下腐蝕も銅板の残りの部分には  
認められなかつた。上記の被覆の特性は優秀と認  
められた。

## 対照 1

表1に記載の物質をポリビニルアルコールに代  
えて用いて例1の方法によつて分散体の製造を試  
みた。用いたカププリング溶媒はエチレングリコ  
ールモノブチルエーテルであつた。結果を表1に  
示す。

処方	重量部
80/20 H <sub>2</sub> O/カププリング溶媒	122
ポリビニルアルコール(例1と同じ)	25
フェノール樹脂A	925

分散体の性質及び焼付被覆の概要は次のように  
記された。

試験用カププリング溶媒	分散体のプルック フィード粘度 cp. 25℃	被覆の外観
ジエチレングリコールモノ メチルエーテル	670	低い充沢
ジエチレングリコールモノ エチルエーテル	1900	クレーター は僅んどない
ジエチレングリコールモノ ブチルエーテル	1620	満足できる
プロピレングリコールモノ メチルエーテル	750	クレーター は僅んどない
イソプロピルアルコール	1750	優秀
エチレングリコールモノフ エニルエーテル	2100	低い充沢、 斑点あり
エチレングリコールモノメ チルエーテルアセテート	1080	優秀
ジエチレングリコールモノ エチルエーテルアセテート	820	優秀

メチルエチルケトン	1350	中程度のク レーターあり
エチレングリコールモノ メチルエーテル	880	低い充沢、 クレーター は僅んどない

満足できるか又は優秀なフィルムを生成するも  
のとして上で評価された溶媒は、商業的に有用で  
あると判断された。その他の溶媒は、分散体の形  
成を容易にさせるという意味では有効であるけれ  
ども、欠点のないフィルムを生じなかつたので、  
それほど好ましいものではなかつた。後者の溶媒  
と上記の好ましい溶媒又は例1にかける好ましい  
溶媒との1:1の比でのブレンドはもつと満足で  
きる被覆を生じたが、しかし極端な清潔さ(粉じ  
んのない操作)が守られないならば時としてクレー  
ター又は目玉傷の形成を依然として受けた。

## 対照 2

## 溶媒による処方物と例1との比較

例1のフェノール樹脂と正に同じように作つた  
樹脂をエチレングリコールモノエチルエーテルア  
セテートに50%固形分まで溶解した。40重量部

この溶液に0.05毫のユニオンカーバイドシリコンL-5340(均展剤)を加え、次いでりん脂塩処理槽上に4ミルの保護フィルムを注射した。350°Fで20分間焼付けた後、生じた被膜を例1にかけるとして試験した。結果は本質的に同じであつた。この性能の類似性は、例1の水分散体がこの実験により例示された慣用溶媒を主材とした被膜と同じように十分に有用できることを示した。

### 例3

#### 他の熱反応性フェノール樹脂の水分散体(及び規模の拡大)

その他の熱反応性の市販フェノール樹脂を水/カップリング溶媒に分散させて使用できる被覆処方物を形成させた。80/20フェノール/クレゾールホルムアルデヒド共重合体(61.6のホルムアルデヒドフアクター)であるフェノール樹脂B及びフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(90.4のホルムアルデヒドフアクター)であるフェノール樹脂Cを以下に示すような分散体試験用の代表

樹脂を撹拌を強めながら約5分間にかたつて加えた。撹拌を5400 rpmまで高めると分散体が4分間で生成し、同時に温度は65°Cに上昇した。熱の一部は機械的剪断エネルギーから生じ、また一部は電気加熱用マントルから供給された。両樹脂を上記の方法で分散させ、熱いうちにライニング張りの缶へ排出した。分散体は25°Cで下配の粘度を有した。

	分散体	
	A	B
ブルックフィールド粘度 cp	4140	2000
固形分%	40%	45%

上記分散体の両者を80/20(±V01)水/エチレングリコールモノブタエーテルで約360センチボンスまで希釈し、次いでそれぞれからの5ミルのフィルムをりん脂塩処理槽上に注射した。350°Fで20分間焼付けた後、生じた平滑な被膜を例1にかけるとして試験した。結果を下配する。

特開昭53-102359(7)

的固体熱反応性樹脂として選んだ。ここで、ホルムアルデヒドフアクターとは、フェノール単量体10.0重量部当りの4.0多ホルムアルデヒド水溶液の重量部である。

表 III  
分散体の処方

	重量部	
	A	B
80/20(±V01)水/プロピレングリコールモノブタエーテル	600	488
ポリビニルアルコール(88%HYD, 4~6 sp, 4%)	30	25
ポリビニルアルコール(85%HYD, 21~24 sp, 4%)	---	5
フェノール樹脂B	570	---
フェノール樹脂C	---	570

実験室用規模のコウルズ溶解機に41gの原料及び加熱用マントルを巻いた2.5ガロンのステンレス鋼製混合容器を取付けた。まず、水/カップリング溶媒とポリビニルアルコールを溶液が生じるまで混合し、約60°Cに加熱した。次いで粗い粉末状(約30メッシュの米国標準篩)のフェノール

表 IV

	処方物	
	A	B
フィルム厚、ミル	1.0	1.1
5分間撹拌、エタノール	1.0	1.0
トルエン/ナフエチルケトン	1.0	1.0
30分間熱湯	僅かなかぶり 影響なし	
500時間H <sub>2</sub> O浸漬、100°F	1.0	1.0
500時間100%湿度	1.0	1.0
500時間塩水噴射95°F、クリーブ	なし	なし
ふくれ	8 F	8 M
紋目下腐蝕	9 T2	7 T2

\* 1.0は最良の性能の評点である。

上記の結果は正に例1にかけられる被覆の程度完全な性能の範囲内にあるが、これらは多くのプライマー用途に対して満足できるものと認められた。2ヶ月後の安定性の検査ではこの例の分散体は沈降も変色もなく依然として使用できることが示された。

### 例4

#### 各種のポリビニルアルコールでのフェノール樹脂分散体

例1のフェノール樹脂を用いることにより各種のポリビニルアルコールを含有する分散体処方をワーリングブレンダーで製造し、60℃の最終温度とした(表Ⅳを参照)。

処方物Jは所望の水中油型分散体を形成しなかつたが、処方物Kは二つの層で両方の型の分散体を形成した。処方物D及びEは最初には満足できたが、一夜経つた後に、分散粒子の沈降を示した。その他の分散体は全て安定であつたので、例1にかけるように被膜として適用するため80/20(xVol)水/エチレングリコールモノブチルエーテルに上つて360cpの粘度まで希釈した。焼付け後のフィルム試験を表Ⅴに示す。

表Ⅴ

処方物	A	B	C	F	G	H	I
目視による均質性	優秀	優秀	優秀	優秀	優秀	優秀	優秀
目視による沈降	普通	優秀	優秀	優秀	優秀	優秀	優秀
30分沸騰水	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	かぶりあり	N.C.	N.C.

\* N.C. = 変化なし

用いた各種のポリビニルアルコールの内訳を表Ⅳに示す。

表Ⅳ

	粘度、4%水溶液	%加水分解率
ポリビニルアルコールI	40-50	87-91
ポリビニルアルコールII	21-25	87-91
ポリビニルアルコールIII	4-6	87-91
ポリビニルアルコールIV	4-6	85.5-88.7
ポリビニルアルコールV	2.4-3	72.9-77
ポリビニルアルコールVI	4-6	98.5-100

実験結果は、ポリビニルアルコールの種類V及びVIは被膜可能な均分散体を形成させず、したがって有用でないことを示した。上記のその他の結果は、85~91%加水分解された範囲にあるポリビニルアルコールが良好な分散体と有用な被膜を生じること示した。高分子量等級(II)のものを使用すると高い分散体の粘度と劣った被膜流れ(より低い沈降)を生じた。より好ましい種類はII、III及びIVであつた。分散体の安定性及び耐熱

場作の試験は、ポリビニルアルコール含有量の有用範囲がベヒクル処方固形分の約6~13%であることを示した。この例1の後で行なつた試験は、ポリビニルアルコール割合の有効範囲が処方物のフェノール樹脂/ポリビニルアルコール部分の約5.25重量%まで拡大することを示した。



表 Ⅷ  
重 量 部

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
ポリビニルアルコール I	7.5										
ポリビニルアルコール II		7.5			5.0			6.25			
ポリビニルアルコール III			7.5	5.0		12.5	15				
ポリビニルアルコール IV									7.5		
ポリビニルアルコール V										7.5	
ポリビニルアルコール VI											7.5
80/20 (xV01) 水/エチレングリコールモノブチルエーテル	122	122	122	122	122	122	122	122	100	122	122
フェノール樹脂 A	92.5	92.5	92.5	95.0	95.0	87.5	85	93.75	92.5	92.5	92.5
16 時間安定性 25℃	OK	OK	OK	沈降	沈降	OK	OK	OK	OK	油中水型 分散体	二層分 散体
ブルックフィールド粘度 cp. 32000	18700	2350	...	...	4400	5100	11500	5400	...	...	...

## 例 5

## フェノール樹脂 - エポキシ樹脂共分散体

耐腐品性被覆及び罐ライニング利用とするためにフェノール樹脂 - エポキシ樹脂の組合せを溶液状で用いた。この例は、本発明の水性分散体に熱反応性フェノール樹脂が固体のビスフェノール - A 系材エポキシ樹脂 (Epon 1001, エポキシ当量 525 ~ 540 g/mol) とともに処方できることを例示する。下記の処方物をワーキングブレンドで製造した。

表 Ⅷ

	重 量 部		
	A	B	C
水	122	122	122
ポリビニルアルコール (88%GHD, 4~6cp 4%)	7.5	7.5	7.5
エポキシ樹脂 (当量 525)	67.0	67.0	67.0
溶液 (エチレングリコールモノブチルエーテル)	25.5	25.5	25.5
フェノール樹脂 A	67.0	...	...
フェノール樹脂 B	...	67.0	...
フェノール樹脂 C	...	...	67.0

上記の処方においては、水とポリビニルアルコールをまず配合して溶液とし、次いでこの水溶液にフェノール樹脂を分散させた。次いでブレンダーに予め混合したエポキシ樹脂 - 溶液溶液を加え、55 ~ 60℃の温度までかき混ぜた。各場合とも冷却後に100 ~ 200 cp の粘度の安定な分散体を得られた。これらの混合物をりん酸塩処理鋼板上に5ミルの湿潤フィルムとして直接注塑し、これを5分風乾し、次いで350°Fで20分間焼付けた。生じた平滑フィルムを試験し、その結果を表Ⅷに示す。約1.025までの当量を有する固体エポキシ樹脂 (Epon 1004) はこの方法でフェノール樹脂と共分散された。

表 K

処 方 物	A	B	C
5 分間斑点溶解			
エタノール	10	10	10
トルエン	10	10	10
M. E. K.	10	10	10
30 分間 5% NaOH	10	10	10
30 分間熱湯	N. C.	N. C.	N. C.
フィルム厚、ミル	0.9	0.9	0.9
鉛筆硬度	5H	4H	5H
500 時間塩水噴霧			
クリープ (ia)	なし	なし	なし
ふくれ	9P <sup>+</sup>	8P	6M
腐 蝕	なし	なし	9T2
500 時間 100% 湿度			
ふくれ	なし	8P	8P
腐蝕	なし	なし	なし
500 時間水浸漬 100°F N. C.	N. C.	N. C.	N. C.

(10 = 最良の時点。N. C. = 変化なし)

## 例 6

フェノール樹脂-エポキシ樹脂分散体のための別

表 X

5 分間斑点溶解	
エタノール	変化なし
トルエン	変化なし
メチルエチルケトン	変化なし
30 分間 5% NaOH	変化なし
鉛筆硬度	3H
フィルム厚、ミル	1.0
両面衝撃 ia-1b	2
500 時間塩水噴霧	
クリープ	なし
ふくれ	6中
腐 蝕	なし
500 時間水浸漬 100°F	変化なし
500 時間 100% 湿度	変化なし

この例は、例 5 で用いた添加順序に代えて前記の添加順序に従えばさらに多量のエポキシ樹脂を混合よく共分散し得ることを示した。

## 例 7

フェノール樹脂分散体に対するカップリング溶媒の量

本発明の分散を容易に形成するのに必要なカッ

## 法

ワーリングブレンダーに下記の物質を投入した。

	重量部
エチレングリコールモノブチルエーテル	27.6
水	62.4
ポリビニルアルコール (88% HYD, 4-6 cp, 4%)	7.5

上記混合物を溶解させた後、4.6 重量部の固体エポキシ樹脂 (当量 525) を加え、65℃まで高速撹拌により分散させた。次いで 4.6 重量部のフェノール樹脂を加え、65℃まで高速度で分散させた。生じた共分散体を 3.3 重量部の水で希釈したが、25℃で 220 cp の粘度及び 40% の N. V. (不揮発物) を有した。例 1 におけるようにして被覆を製造し、試験して下記の結果を得た。

ブリング溶媒の量を例 1 からのより好ましい溶媒のうちの 2 種を用いて研究した。例 1 の方法を用いて下記の処方を製造した。

表 Y

容 量 比	A	B	C	D	E	F	G
70/30 水/エチレングリコール モノブチルエーテル	122						
85/15 水/エチレングリコール モノブチルエーテル	122						
90/10 水/エチレングリコール モノブチルエーテル		122					
95/5 水/エチレングリコール モノブチルエーテル			122				
90/10 水/プロピレングリコール モノプロピルエーテル				122			
90/5 水/プロピレングリコール モノプロピルエーテル					122		
水 100%							122
ポリビニルアルコール 88% HYD, 4-6 cp, 4%	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
樹脂 A	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5

上記処方をブレンダーで 55-60℃まで分散させた後、分散体を 25℃まで冷却し、粘度、安定性、そして適用できた場合には被覆の特性を

検査した。結果は下記の通りであつた。

表 X

処方物	粘度cP	安定性24時間	焼付被覆
A	5200	優 秀	例1-Cと同等
B	4500	優 秀	"
C	4200	ごく僅かに沈降	---
D	3250	僅かに沈降、僅かに粒子あり	---
E	3000	僅かに粒子あり	---
F	3100	僅かに沈降、大きい粒子	---
G	3000	中程度に沈降、大きい粒子	---

処方物A及びBのみが満足できる分散体を形成し、商業的に受け入れられる被覆を生じた。しかし、最小カフリング溶媒含有量は揮発物の約15容量%であつた。その他の組成物は、いろいろな沈降度と、粒子状付着物として表われる大きな非分散粒子とを示した。現行の大気汚染防止法(米国)での最大要求カフリング溶媒は20容量%であるが、50容量%までの高い含有量が本

特開昭53-102359(11)

発明では可能である。さらに、45~50%N.V.で後分散体を形成するには約15容量%の溶媒が必要とされたが、塗布するための希釈が水で、又は最終の塗布分散体が処方物の揮発性部分に5~10容量%ほどに低い溶媒を含有できるような低い比率カフリング溶媒/水で達成できたことが注目された。しかしながら、元の分散体の水/溶媒の均合を維持することによつて良好な結果(例えば、光沢、均展性及び凍結融解安定性)が得られる。

#### 例B

#### アクリルラテックスによるフェノール樹脂分散体の処方

本発明の分散体の融通性を試験するために例1-Cのフェノール樹脂分散体を選んだ。この分散体は単独で焼付けても被覆を形成するが、各種のアクリルラテックスに対して耐蝕性被覆を形成するための有効な変性剤であることもわかつた。下記の処方物はこの点を例示する。

表 XI

	A	B	C
フェノール樹脂分散体1-C、45%N.V.	223	178	556
アクリルラテックス1:58.33%N.V.	104.4	---	---
アクリルラテックス2:45%N.V.	---	89	---
アクリルラテックス3:46%N.V.	---	---	87
28%アンモニア水	0.5	---	0.5
80/20(Vol)水/エチレングリコールモノブチルエーテル	60	20	60
*アクリルラテックス1:スチレン(40)アクリル酸ブチル(40)アクリルアミド(5)メタクリル酸ジドデシル(19)メタクリル酸(5)			
アクリルラテックス2:アクリル酸ブチル(65)アクリロニトリル(32)メタクリル酸(3)			
アクリルラテックス3:スチレン(47)アクリル酸エチル(49)メタクリル酸(4)(数値は重量部)			

上記の処方物を混合した後、りん酸塩処理鋼上に5ミルの厚膜フィルムを注型し、5分間フラッシュ乾燥し、次いで350°Fで20分間焼付けた。被覆の試験で下記の結果が得られた。

表 XIV

処方物	A	B	C
鉛筆硬度	2H	3H	3H
フィルム厚、ミル	1.4	1.2	1.5
表面硬度、1a-1b	120	160	---
50分間熱湯	僅かなかぶり	変化なし	僅かなかぶり
500時間塩水噴霧95°F	---	---	---
クレープ	5/32	1/32	1/32
ふくれ	9F	なし	8F
腐蝕	9T2	なし	9T2

アクリルラテックス単独では耐蝕性フィルムを形成しなかつた。ノラミン/ホルムアルデヒド樹脂の添加は上記アクリルフィルムを架橋させるが、ノラミン/ホルムアルデヒドでは塩水噴霧試験では劣った接着力が認められた。

#### 例9

#### カーボンレスコピー紙のためのフェノール樹脂分散体の製造

20%(重量)フェノール-80%1-ブチル

フェノール混合物をホルムアルデヒドと50のホルムアルデヒドブロッカーで触媒の存在下に反応させて製造されたフェノールノボラック樹脂を水不溶性の固塊状樹脂として得た。この樹脂は200 $\mu$ の環球式軟化点を有した。

上記樹脂の処方物を下記のように製造した。ワーリングブレンダーに122重量部(pbw)の水/プロピレングリコールモノプロピルエーテル(UCC製 Propasol Solvent P)の80/20(容量)混合物を装入した。次いで10部の低分子量の88%加水分解されたポリビニルアルコール重合体(例1に記載)をかきまぜながら加えた。この重合体が溶解した後、フェノール樹脂(90pbw)を65 $^{\circ}$ Cの温度が得られるまで攪拌及び発熱に応じて徐々に添加した。この時点で滑らかで乳白色の分散体が得られた。ブレンダーから排出し、次いで室温まで冷却させた後、分散体は45%の不揮発物(N. V.)を含有し且つ710cpの粘度を有するものと決定された。

上記フェノール樹脂分散体の一部(110pbw)

を上で用いた80/20水/溶媒混合物(10pbw)で310cpの粘度まで希釈し、#16線巻棒によつて#1 $\mu$ 紙に塗布した。 $\mu$ 紙を100 $^{\circ}$ Cで20分間乾燥した。NCR型テレタイプ用表面シートを用いて上記のコピー紙の上に300 $\mu$ の重さの鉄筆を引くことにより線を画した。画像はあざやかな青色で、鋭く、そして市販のテレタイプ装置により作られたコピー紙の画像と比較して良かった(優秀と評価された)。

#### 標準評価方法

カーボンレスコピー紙の試験に対する標準方法は次の通りであつた。

フェノール樹脂分散体を10~20%固形分まで薄め、#1 $\mu$ 紙上に吹付け又は線巻棒で塗布した。例えば110 $^{\circ}$ Cで10分間強制乾燥した後、このコピー紙をカプセル化染料混合物を裏面に含有した市販の表面シートの下に置いた。300 $\mu$ の重さの鉄筆を用いてこの表面シート-コピー紙組合せ体に標準圧力の線を引き、次いでそのコピー紙を発色速度及び画像の明度について直に検査

した。けい光灯照射下での3週間後の画像安定性も記録した。対照例として、市販の表面シートとコピー紙を用いたが、市販対照品の性能と同じ優秀の評点が考えられた。

#### 例10

##### ポリビニルアルコールを混合したカーボンレスコピー紙用フェノール樹脂分散体の製造

ワーリングブレンダーに122pbwの80/20(容量)水/プロピレングリコールモノプロピルエーテル混合物を装入した。この混合物に5pbwの低分子重ポリビニルアルコール重合体(前記の表のPYOH I)と25部の中密度ポリビニルアルコール重合体(前記の表のPYOH II)をかきまぜながら溶解した。次いで925部の例9で用いたフェノール樹脂を65 $^{\circ}$ Cの温度となるまで攪拌と加熱を高めて添加した。45%N. V.で4750cpの室温粘度を有する滑らかな分散体が生じた。この分散体の試料を10%固形分まで希釈し、#1 $\mu$ 紙上に吹付けた。100 $^{\circ}$ Cで20分間強制乾燥した後、そのコピー紙を例9におけるようにして

試験した。生じた画像は、市販対照品と比較して優秀と評価された。

上記の元の45%N. V.分散体を0 $^{\circ}$ Fで16時間凍結し、融解させ、粘度及び凝固又は沈降の可能性を再検査した。この分散体はその元の状態に戻り、凍結融解安定性であると判定された。

また、第二の対照実験も行なつた。例9で用いたフェノール樹脂をトルエンに10%固形分で溶解し、上記のような紙に塗布した。この乾燥コピー紙を前記のような市販表面シートの下で試験した。形成された画像を分散体被覆シートから得られた画像と比較したが、二つとも同等であると判定された。

#### 例11

##### いろいろな水/溶媒比を有するフェノール樹脂分散体

下記の分散体処方物を例9におけるように製造した。

	重 量 部		
	A	B	C
85/15 (容重比) 水/プロパノール P	122	...	...
90/10 " " " " " "	...	122	...
95/5 " " " " " "	...	...	122
低分子量ポリビニルアルコール(88%HYD) 5.0	5.0	5.0	5.0
中 " " " " " "	25	25	25
例9のフェノール樹脂	925	925	925

上記処方を用いてワーリングブレンダーで65℃まで分散させた後、その分散体を室温まで冷却させた。分散体BとCはその製造中に重質の泡を生じたが、Aは生じなかった。4時間置いた後、安定特性について分散体を検査した。分散体Bは軟質樹脂の僅かな広降を示したが、分散体Cは大きい砂状の非分散樹脂粒子とともに同じ状態を示した。分散体Aは滑らかで安定であつた。カップリング溶媒の増量は2倍であると思われた。溶媒がフェノール樹脂を軟化させ、分散体を迅速に形成せしめ、しかも泡が残存しないほどに系の表面張力を低下せしめるのである。例9～11の結果から判断すると、カーボンレスコピー紙用の被覆用途に対す

るカップリング溶媒の最適量は、処方物の水/溶媒部分の15～20容重%程度である。

また、上記の調足できる分散体Aを対応する水/カップリング溶媒混合物で10% N. V. まで希釈し、#1紙上に吹付け、乾燥し、前記の例におけるようにして画像複製について試験した。画像は優秀で且つ例10の分散体被覆紙により形成された画像と同等と評価された。

#### 例12

##### 大きいバッチのフェノール樹脂分散体の製造

電気加熱マントルを備えた半ガロンのステンレス鋼製容器に488 pbwの80/20 (容重比)の水/プロパノール P 混合物を装入した。その容器を310 の円板型羽根を備えたコウルズ溶解機で攪拌させた。次いでこの混合物に20 pbwの低分子量ポリビニルアルコールと10 pbwの中分子量ポリビニルアルコール(ともに88%HYD)を溶解した。攪拌を高め、熱を適用しながら、570 pbwのフェノール樹脂(例9)を添加した。最大攪拌下で(5400 rpm)でこの混合物は65℃で

滑らかな分散体を生成した。フェノール樹脂の添加及び分散には2.0分間を要した。冷却後、この分散体は45% N. V. で4750 cp. の粘度(ブルックフィールド)を有するものと決定された。

#### 例13

##### コピー紙被覆用の変性フェノール樹脂分散体

従来技術の方法では、フェノールノボラック樹脂を含有する水性被覆系は、まずそのフェノール樹脂を微粉砕し、次いでこの粉末をステレンブラウエンラテックスとクレーとの混合物中に追加の湿潤剤及び保護コロイドとともに分散させることによつて製造された。フェノール樹脂の乾式粉砕は、特別の装置を必要とし、また空気中の微細フェノール樹脂粉末は爆発性混合物を形成し得るために危険を伴った。

別の方法は、上記成分の全部をボールミルに装入し、フェノール樹脂を混合物に乾式粉砕することであつた。この方法は乾式混合系よりも危険ではなかったが、時間がかかり、また余分な装置と長時間の掃除を必要とした。

ここに、本発明のフェノール樹脂分散体がカルボキシル化ステレンブラウエンラテックス及び阻害成分としてのその他の成分と単に配合してコピー紙用被覆を形成できることがわかつた。配合操作は別個に又は同じコウルズ溶解機でフェノール樹脂分散体の形成した直後に実施でき、したがつて時間を節約し、前述の欠点の全てを排除することができた。典型的な固形物比のフェノール樹脂/ラテックス(8BR)を用いて下記のブレンドを作つた。

	重 量 部		
	A	B	C
フェノール樹脂分散体 例12, 45% N. V.	247	247	247
カルボキシル化8BRラテックス 1, 48.5% N. V.	122	...	...
" " " " 2, 46.9% N. V.	...	124	...
" " " " 3, 42.0% N. V.	...	...	140
80/20 (容重比) 水/プロパノール P	48	48	48

#### 8BRラテックス

- 1 [TYLAC-5025] スタンダーF・ブランド・ケミカル社製
- 2 [NAUGATEX-J-2752]
- 3 [NAUGATEX-J-5770] ユニロイヤル社製

単に攪拌混合した後に、上記処方物を#1 尹紙上に吹付け、110℃で10分間乾燥した。画像複製試験を例9におけるように行なつた。三つの画像の全てが等しく鮮明で鋭く、そして例9で認められたのと同じ評点を有した。

#### 例 1 4

##### 別の樹脂の分散体

例9に記載したもの以外のフェノールノボラックも本発明の系に後分散させることができる。30重量%のビスフェノール-Aと70重量%の1-ブチルフェノールをホルムアルデヒド(ホルムアルデヒドファクター=35)と反応させてなるノボラックを周知の酸接触反応により固体樹脂として得た。この樹脂を例10の方法で行なわれた下記の分散体の製造に用いた。

	重 量 部
80/20(容量比)水/プロパノールP	122
低分子量ポリビニルアルコール	25
中分子量ポリビニルアルコール	20
フェノール樹脂	925

最大攪拌速度は100~120 rpmであり、温度は70~80℃に保持した。水溶液の全部を添加した後、98.1 pbwのプロパノールPを添加した。滑らかな白色分散体が生成したが、これを45℃に冷却し、排出させた。生じた分散体は40% N.V.を含有し、そして18,250 cpの粘度を有した。

その試料を希釈し、#1 尹紙上に吹付けた。例9におけるようにしてさらに乾燥し試験すると被覆された尹紙はコピーシートとして同等に有効であることが示された。

この方法は、樹脂の溶媒溶液(好ましい量のカップリング溶媒を用いる)の粘度が慣用の装置で具合よく用いるには高すぎるために低分子量ノボラックのみで実施可能である。この例15の40% N.V.分散体の粘度(18,250 cp)が同じ成分を用いた例12の45% N.V.分散体の粘度(4750 cp)よりも相当に高いという事実は、例15の方法がそれほど完全でない水中油型分散体を生じ得ることを示している。

#### 標準操作

特開昭53-102359(14)

滑かな分散体を対応する水/溶媒混合物により10% N.V.まで希釈し、#1 尹紙上に吹付け、110℃で10分乾燥した。生じたコピー紙を市販の表面シートの下で300gの鉄筆により試験した。形成された画像は良好ないし優秀であり、前記の例の品質より僅かに劣ると評価された。

各種のフェノール樹脂がコピーシートの発色に対して僅かに異なつた応答性を与えるかもしれないが、本発明の分散及び被覆技術は一般に有効であると思われる。

#### 例 1 5

##### 低速攪拌によるフェノール樹脂分散体の製造

例9のフェノールノボラックを用いて、370pbwのフェノール樹脂と10.9 pbwのプロパノール溶媒Pを攪拌機、温度計、加熱マントル及び滴下ロートを備えた3.4のモートンフラスコ(そらせ板付き)に装入した。樹脂と溶媒を80℃で20分間加熱し、次いでこの混合物に低分子量(20 pbw)と中分子量(10 pbw)のポリビニルアルコールの水溶液(49.1 pbw)を25分間計量供給した。

カーボンレスコピー紙の被覆用分散体を製造するための好ましい標準操作は次の通りである。

1 加熱用ジャケット又はコイルを備えた混合容器に下記の成分を装入する。

	重 量 部
水	510
プロパノール溶媒P	180
ポリビニルアルコール(Vincol 205)	61

2 低速(800~1000 rpm)で攪拌し(コウルズ攪拌機)、45~50℃に加熱する。

3 75重量部のフェノール樹脂を少なくとも2回に分けて添加する。

4 75~80℃の温度に達するまで攪拌を1800 rpmに徐々に高め、加熱し続ける。

5 ヘグマン式グラインドゲージで分散体を検査する。非分散樹脂粒子がヘグマン値7+で認められないならば、30.3重量部の水を添加し、75~80℃まで分散し続ける。

6 グラインドゲージで分散体を再検査し、フィルターバッグを通して排出させる。生成物は45

% (±1%) (300°Fで20分間)の固形分及び25℃で約800~1500 cpのブルックフィールド粘度を有するはずである。

#### 変 形

##### 装 置

用いた装置はコウルズ溶解機、ヘンシェルミル、カディミル、ワーリングブレンダー又はその他の中ないし高速度剪断分散機であつてよい。一般に、攪拌作用が熱を生じても、混合容器への追加の熱供給は分散体の形成を促進させるであろう。低速攪拌は、粗いエマルジョンを生成できても最も望ましい分散体を生成しない。混合容器のパツタ容量を最高にするためにはそれら板を用いて生じるかもしれない渦を少なくさせることができる。

##### 方 法

上記の例の添加順序を泡の形成及び製造時間を最低にするように工夫した。修正を許容できるが、それらはパツタの容量又は製造時間を減少させるかもしれない。間隔が数時間に限られるならば、装置を掃除しなくても次のパツタを製造すること

ができる。

##### 水

脱イオン水が望ましいが、通常の水道水も分散体を害しない。

##### 分散体の変動要因

フェノール樹脂分散体は、一般に最高の固形分であるが、ただし最も容易に取扱われる粘度で製造される。40~50%の固形分は、通常、尹過性で安定な、そしてまだ容易に処方される系を生成する。分散体の希釈は水だけを用いてもよいが、カップリング溶媒/水の20/80容量混合物が凍結融解安定性を良好に維持する。フェノール樹脂分散体は各種のアクリル、ビニル又はゴムラテックスと処方して変性された系を形成することができる。分散体は剪断に対して安定であるので、顔料、充填剤又はその他の添加剤を通常の方法により分散させることができる。

##### 例 1 6

フェノール樹脂分散体とラテックスとからの触圧接着剤

例 1 - E に示したフェノール樹脂分散体を1ガロンのワーリングブレンダーで大規模(8倍)で繰り返し、やはり75℃の最終温度まで分散させた。次いでこの分散体を表 XV に示した各種のラテックスと処方した。

表 XV

	重 量 部					
	A	B	C	D	E	F
フェノール樹脂分散体 1-E 45%N. V.	84	66	65	52	65	52
アクリルラテックス 4, 60%N. V.	125	150	...	...	...	...
ネオプレン 101, 47%N. V.	...	...	125	150	...	...
ネオプレン 102, 47%N. V.	...	...	...	...	125	150
固形分 %	54	56	46	46	46	46
cpブルックフィールド粘度 LVT#2, 12RPM	2350	1928	580	445	370	270
帆布/帆布の結合強度 1b/in 巾	14.0	12.0	7.0	7.6	7.0	7.6
帆布/鋼の結合強度 1b/in 巾	10.8	12.0	7.6	9.8	7.4	9.0

・アクリルラテックス 4 はアクリル酸エチル、アクリロニトリル、アクリル酸及び N-メチロールアクリアミドを 93/4/2/1 の重量比で含有した。

ネオプレン 101 及び 102 は、2-クロルブタジエンとメタクリル酸との共重合体であるジユボン社の製品である。

フェノール樹脂分散体とラテックスを配合し、帆布(10オンスのズック)上に塗布した。45分間・開放時間・乾燥した後、帆布/帆布及び帆布/金属結合体を接触圧だけで組立てた。25℃で1週間経時させた後、上記の剥離強度値を測定した。

一般に、未充填系については接着剤は良好と判定された。事実、上記接着剤(A及びB)により木材に結合させたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂レートその他の積層体は、基材を破断することなしには分離することができなかつた。

##### 例 1 7

フェノール樹脂分散体とアクリルラテックスとからの触圧接着剤

例 9 のフェノール樹脂を標準方法に示したように分散させて 80/20 (xVol) 水/プロピレングリコールモノプロピルエーテルの 45%N. V. 分散体を生成させた。この処方物を下記の接着剤に処方した。

	重 量 部	
	A	B
フェノール樹脂分散体 17.45%N. V.	91	72
アクリルラテックス 4.60%N. V.	125	150
樹脂分%	52	54
ブルックフィールド粘度 cp	1007	481
帆布/帆布の剥離強度 lb/in 巾	95	12
帆布/鋼の剥離強度 lb/in 巾	9	145

これらの接着剤を例 16 におけるようにして適用し、試験した。上記の表 XIV に示した結果は、やはり満足できるものとみなされた。この例で用いたフェノールノボラック樹脂はアクリルラテックスによつて満足できる接着剤を生成したが、例 16 で用いたフェノール樹脂は、熱圧接着剤以外にヒートセツト（反応性）接着剤も得ることができるといふ点で、一層融通性があると思われる。

代理人の氏名 倉 内 基 弘

同 倉 橋 英



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**